

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-309133

(P2002-309133A)

(43)公開日 平成14年10月23日(2002. 10. 23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	B 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00			E 4 J 0 3 9
		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願2001-110334(P2001-110334)

(22)出願日 平成13年4月9日(2001. 4. 9)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 花木 直幸

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 藤原 淑記

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

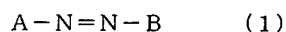
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法を提供し、堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インク組成物、インクジェットインクなどを提供する。

【解決手段】 酸化電位が1. 0 V (v s S C E) よりも貴である、極大吸収波長が5 0 0 n mから5 8 0 n mの間にあり半値幅が1 5 0 n m以下である化合物を使用する着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法。前記化合物は、下記一般式(1)で表わされる。



式中、AおよびBは、各々独立に置換あるいは無置換のアリール基、または置換あるいは無置換の5員環または6員環ヘテリル基を表す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴である、極大吸収波長が500nmから580nmの間にあり半値幅が150nm以下である化合物を使用する着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法。

【請求項2】 前記化合物がアゾ化合物であることを特徴とする請求項1に記載の着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法。

【請求項3】 前記アゾ化合物が下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求項2に記載の着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法。

【化1】



式中、AおよびBは、各々独立に置換あるいは無置換のアリール基、または置換あるいは無置換の5員環または6員環ヘテリル基を表す。

【請求項4】 前記化合物を含む着色組成物を使用することを特徴とする請求項1～3に記載の着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法。

【請求項5】 前記着色組成物が、インク組成物、インクジェット用インクから選ばれることを特徴とする請求項4に記載の着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法。

【請求項6】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、請求項5に記載のインクジェット用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、色相の良好な着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法、及びアゾ化合物、着色組成物、並びに着色組成物が、インク組成物、インクジェット用インクから選ばれる着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器ではCCD、CMOSなどの撮像素子において、ディスプレイではLCDやPDPにおいてカラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録するために、所謂、加色法や減色法の3原色の色素が使用されているが、好ましい色再現域を実現できる吸収特性を有し、かつ様々な使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な色素が望まれる。

【0003】 インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少

ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(溶解型)インクが用いられる。

【0004】 このようなインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス(N₂O_x、オゾン等の酸化性ガスの他SO_xなど)に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光および環境中の活性ガス、中でもオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢な色素が強く望まれている。

【0005】 着色画像を上記の用途で使用するには、用いられる化合物に共通して次のような性質を具備している必要がある。即ち、色再現性上好ましい吸収特性を有すること、製造条件、画像形成条件、及び使用される環境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、耐湿性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性、その他亜硫酸ガスなどの耐薬品堅牢性が良好であること、モル吸光係数が大きい等である。

【0006】 従来、アゾ化合物のカップリング成分としてフェノール、ナフトール、アニリン等が広く使用されてきている。これらのカップリング成分により得られる色相の良好なアゾ色素として、特開平11-209673号、特登第3020660号等に掲示された色素が知られているが、光堅牢性が劣るという問題点を有する。これを改良するものとして最近良好な色相を有し光堅牢性を向上させた色素が特願2000-220649に掲示されている。しかし上記特許で知られている色素は何れもオゾンなどの酸化性ガスに対する堅牢性は極めて不十分である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、従来の上記問題点を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、

1) 特定の物性値を有する化合物によって、三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、

熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規なオゾンガス堅牢性改良方法を提供し、
2) 色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインクなどの各種着色組成物を使用するオゾンガス堅牢性改良方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色相を有し、且つ光およびオゾンに対する堅牢性の高い色素を目指して各種色素を詳細に検討したところ、従来知られていない特定の酸化電位を有する化合物、中でもアゾ化合物により、前記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】本発明の上記課題は、下記的手段により解決される。即ち、

1. 酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴である、極大吸収波長が500nmから580nmの間にあり半値幅が150nm以下である化合物を使用する着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法。

【0010】2. 前記化合物がアゾ化合物であることを特徴とする前記1に記載の着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法。

【0011】3. 前記アゾ化合物が下記一般式(1)で表されることを特徴とする前記2に記載の着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法。

【0012】

【化2】



【0013】式中、AおよびBは、各々独立に置換あるいは無置換のアリール基、または置換あるいは無置換の5員環または6員環ヘテリル基を表す。

【0014】4. 前記化合物を含む着色組成物を使用することを特徴とする前記1～3に記載の着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法。

【0015】5. 前記着色組成物が、インク組成物、インクジェット用インクから選ばれることを特徴とする前記4に記載の着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法。

【0016】6. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、前記5に記載のインクジェット用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。なお本明細書において「～」はその前後に記載される数値を、それぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。

【0018】本発明の着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法において、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴である化合物が用いられる。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.1V (vs SCE) よ

りも貴であるものがより好ましく、1.2V (vs SCE) より貴であるものが最も好ましい。

【0019】発明者らは着色画像のオゾンガス堅牢性について研究したところ、着色画像に用いる化合物の酸化電位とオゾンガス堅牢性との間に相関があり、酸化電位の値が飽和カロメル電極 (SCE) に対して1.0V よりも貴である化合物を用いることにより、オゾンガス堅牢性が改良されることが分かった。

【0020】着色画像のオゾンガス堅牢性が改良される理由としては、化合物とオゾンガスのHOMO (最高被占軌道) およびLUMO (最低空軌道) の関係によって説明できる。すなわち、着色化合物のHOMOとオゾンガスのLUMOとの反応により、該着色化合物が酸化されて、その結果、着色画像のオゾンガス堅牢性が低下していると考えられるため、オゾンガス堅牢性を向上させるには、化合物のHOMOを下げてオゾンガスとの反応性を低下させればよい。

【0021】E_{ox}の値は、試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。

【0022】E_{ox}の値は、下記に詳述するが、化合物がボルタンメトリーにおいて陽極で、化合物の電子が引き抜かれる電位を意味し、その化合物の基底状態におけるHOMOのエネルギーレベルと近似的に一致すると考えられている。

【0023】酸化電位の値 (E_{ox}) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著“New Instrumental Methods in Electrochemistry” (1954年 Interscience Publishers社刊) やA. J. Bard他著“Electrochemical Methods” (1980年 John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著“電気化学測定法” (1984年 技報堂出版社刊) 等に記載されている。

【0024】酸化電位の測定について具体的に説明する。酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットルの濃度となるよう溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いて参照電極としてSCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。また用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用いることができる支持電解質や溶媒については藤嶋昭他著“電気化

学測定法”(1984年 技報堂出版社刊)101~118ページに記載がある。

【0025】酸化電位の値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料(例えばハイドロキノン)を用いて較正することにより、測定された電位の値の再現性を保証することができる。

【0026】本発明における酸化電位は、 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むN、N-ジメチルホルムアミド中(化合物の濃度は $1 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)で、参照電極としてSCE(飽和カロメル電極)、作用極としてグラファイト電極、対極として白金電極を使用し、直流ポラログラフイーにより測定した値を使用する。

【0027】また、化合物の構造によっても酸化電位は異なるため、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるためには、元々酸化電位が貴である化合物構造を選択した方が、オゾンガス堅牢性の観点だけでなく、堅牢性、色相、物性などを調節するために電子求引性基または電子供与性基を任意に導入することができるため、分子設計の観点からもより好ましいと言える。

【0028】例えば、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、化合物の構造のうち任意の位置に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが好ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 σ_p 値を用いれば、 σ_p 値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができる。

【0029】ハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。

【0030】本発明において規定される極大吸収波長および半値幅は、当業者が容易に測定することができる。上記の測定方法に関しては、例えば日本化学会編”第4版実験化学講座 7 分光II”(1992年 丸善社刊)175~199ページなどに記載されている。具体的には、適当な溶媒に試料を溶解し、石英製またはガラス製のセルを用いて、試料用と対照用の2つのセルを使用して分光光度計によって測定される。用いる溶媒は、試料の溶解性と合わせて、測定波長領域に吸収を持たないこと、溶質分子との相互作用が小さいこと、揮発性が

あまり著しくないこと等が要求される。上記条件を満たす溶媒であれば、任意のものを選択することができる。本発明においては、N、N-ジメチルホルムアミド(DMF)を溶媒に用いて測定を行う。

【0031】スペクトルの半値幅に関しては、例えば日本化学会編”第4版実験化学講座 3 基本操作II”(1991年 丸善社刊)154ページなどに記載がある。具体的には、極大吸収波長における吸光度の1/2の吸収帯の幅を表わし、吸収スペクトルの形を表わす目安として用いられる。半値幅が小さいスペクトルは、シャープなスペクトルであり、半値幅が大きいスペクトルはブロードなスペクトルである。短波側および長波側に不必要な吸収が存在することは色再現性に関して良い影響を与えないため、色相を考慮すると、半値幅が小さいスペクトルを有する色素の方が好ましい。

【0032】本発明における色素の極大吸収波長および半値幅は、N、N-ジメチルホルムアミドを溶媒として、濃度約 $5 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の溶液を調製し、光路長1cmの石英セルを使用して測定した値を使用する。

【0033】本発明において、極大吸収波長が500nmから580nmの間にあり半値幅が150nm以下である化合物はマゼンタ色素に相当する。良い色相を与えるマゼンタ色素としては、極大吸収波長は520nmから580nmであることがより好ましく、520nmから570nmであることがさらに好ましい。半値幅は110nm以下であることがより好ましく、90nm以下であることがさらに好ましい。

【0034】上記の物性値を有する化合物としては、アゾ色素、キノ系色素、シアニン色素、カチオン色素、フタロシアニン色素、インジゴ系色素、フルグド系色素、分子間CT型色素などから任意に選択することができる。

【0035】本発明においては、いずれの化合物構造であってもよいが、色調が豊富であり、酸化電位および色相の条件を満たすものの合成が容易であることから、アゾ化合物であることが特に好ましい。以降の説明においては、アゾ化合物について説明していくが、この説明はその他の色素構造の場合においても同様に考えることができ、本発明はこれに限定されるものではない。

【0036】本発明の酸化電位に関する条件を満たす化合物を得るためには、直接に酸化電位を前述の方法によって測定して確認するだけでなく、化合物の構造に基づく分子設計をおこない、所定の条件を満たす化合物を得ることもできる。化合物の酸化電位は、そのHOMOのエネルギーレベルと関係があることが、妹尾学他編”大学院物理化学(中)”(1992年 講談社サイエンティフィク)534~536ページ、沢木泰彦著”基礎化学コース 物理有機化学”(1999年 丸善)187~189ページなどに記載されている。よってHOMO

レベルを調節することにより、酸化電位を所望の値に近づけることができる。

【0037】化合物のHOMOレベルを調節する前に、これまでに知られている方法によってこれを把握しておくことが必要である。逆に酸化電位の値から把握することもできるが、分子軌道法によってHOMOレベルを計算することにより把握することもできる。分子軌道法の現状および具体的な内容などについては、日本化学会編“季刊化学総説 No. 46 高精度分子設計と新素材開発—機能化学の新展開をめざして—”(2000年学会出版センター) 65~96ページ、時田澄男監修“エレクトロニクス関連色素—現状と将来展望—”(1998年 シーエムシー) 20~25ページなどに記載がある。できるだけ精度の高い分子軌道計算をおこない、適切な計算結果を得ることが好ましいが、必要とする結果のレベルに応じて適宜簡単な計算法で把握することもできる。

【0038】続いて、アゾ化合物の構造とHOMOレベルとの関係について、置換基効果と発色系の構造の観点から述べる。

【0039】置換基効果については、大河原信他著“機能性色素”(1992年 講談社サイエンティフィク) 39~42ページ、“機能性色素の化学”(1981年 シーエムシー) 43~45ページ、時田澄男他著“機能性色素の分子設計—PPP分子軌道法とその活用—”(1989年 丸善) 89~108ページなどに吸収波長の移動と軌道レベルを関連づけて記載されている。すなわち、HOMOの係数の大きな位置に任意の置換基を導入することで、例えば電子求引性基を導入することでHOMOレベルを下げ、電子供与性基を導入することでHOMOレベルを上げることができる。

【0040】酸化電位が本発明の範囲に達しない化合物の場合、この分子設計指針をもとにして置換基を導入することで条件を満たすように改良することもできる。この場合、前述のハメットの置換基定数 σ_p 値を利用して置換基を選択することができる。この際、HOMOの係数を把握するために、前述の分子軌道法による分子軌道の把握が重要になる。ただし、置換基効果による改良にも限界があり、多くの置換基を導入することにより色素合成が困難になることは容易に推測できる。また、同時に色相も変化してしまうために、良好な色相と両立させることは容易でない。よって公知の化合物に置換基を導入することだけで本発明の課題を解決することも可能ではあるが、非常に困難であると予想できる。

【0041】上述のように、置換基効果を利用しただけではHOMOレベルを自由に幅広く調節することは難しいため、発色系の構造を工夫する必要があることがわかる。

【0042】次に発色系の構造について述べる。発色系の選択については、基本的構造であるアゾベンゼン型構

造だけでなく、ヘテロ環を用いたヘテリルアゾ型であってもよい。酸化電位と吸収波長の条件を同時に満たすことが必要であることを考慮すれば、置換基効果を使った方法よりも発色系の構造を最適化する方法により本発明の範囲に物性値を近づける方が容易である。すなわち、発色系自体のHOMOレベルをできるだけ低くし、色相も所望のレベルに近づけておいて、これに置換基導入によって酸化電位と色相の調節をおこなうようにしたほうが、前述の置換基効果だけを利用した場合と比較して分子設計の幅が大きく広がることは容易に推測できる。このような観点から、ヘテリルアゾ型化合物である方が好ましいと考えられる。

【0043】例えば、大河原信他著“機能性色素”(1992年 講談社サイエンティフィク) 42ページには、ヘテロ環、特に含硫黄ヘテロ環を用いると吸収波長が長波化する例が記載されている。このような発色系を利用することで、導入できる置換基の選択の幅が広がり、本発明の課題を達成できる化合物を得ることが容易になると考えられる。

【0044】また、色素の発色系におよぼす種々の要因として、発色系全体の構造や置換基効果などの他にも、分子間・分子内相互作用、溶媒効果、互変異性、酸塩基平衡、立体効果などがあることが、“機能性色素の化学”(1981年 シーエムシー) 58~63ページに記載されている。

【0045】続いて、本発明における半値幅について述べる。上記半値幅を有するように分子設計された化合物を用いると、着色画像が良好な色相を有するようになり好ましい。時田澄男著“化学セミナー9 カラーケミストリー”(1982年 丸善) 150~161ページによれば、色相は電子状態のエネルギー準位だけでなく、振動ならびに回転の準位が常に関連している。そのために分子の振動および回転の寄与を小さくすれば、吸収帯の幅すなわち半値幅が小さくなり、吸収はシャープ化することが予想される。分子の振動および回転の寄与を小さくするには、任意の結合の回転を抑制するために立体的に大きな置換基を適切な位置に導入するなどの方針がある。

【0046】以上の実験および考察から、本発明で規定する酸化電位と半値幅との組み合わせが、オゾンガス堅牢性と色相に優れる着色画像を与えることが分かった。

【0047】本発明における着色画像のオゾンガス堅牢性改良方法では、規定する酸化電位と半値幅との組み合わせを有する化合物が用いられるが、好ましくは下記一般式(1)に示すアゾ化合物を用いることにより達成される。

【0048】

【化3】



【0049】式中、AおよびBは、各々独立に置換ある

いは無置換のアリール基、または置換あるいは無置換の5員環または6員環ヘテリル基を表す。

【0050】上記の置換あるいは無置換のアリール基としては、好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基であり、具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられる。これらは置換基を有していても良い。またアリール基上の2つの置換基が結合して縮合環を形成しても良い。

【0051】上記の置換あるいは無置換の5員環または6員環ヘテリル基としては、好ましくは炭素数3から30の5員環または6員環のヘテリル基であり、チエニル基、フリル基、ピロリル基、インドリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、インダゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアジアゾリル基、オキサジアゾリル基、トリアゾリル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピリダジル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基などが挙げられる。これらは置換基を有していても良い。ヘテリル基上の2つの置換基が結合して縮合環を形成しても良い。またヘテリル基中に窒素原子を含む場合、該窒素原子は4

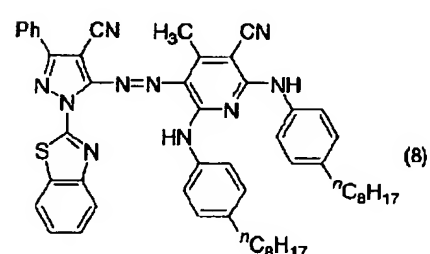
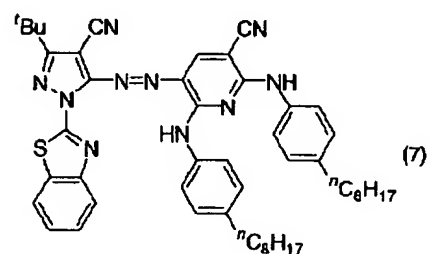
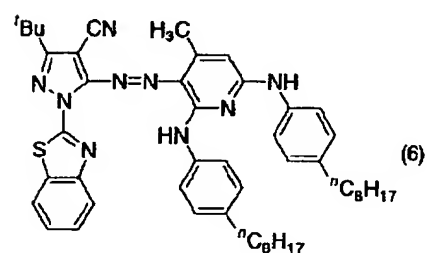
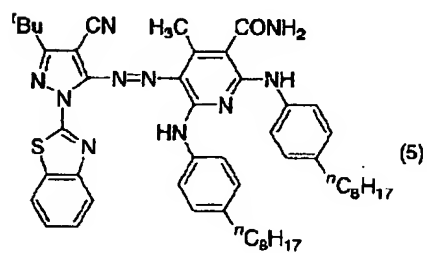
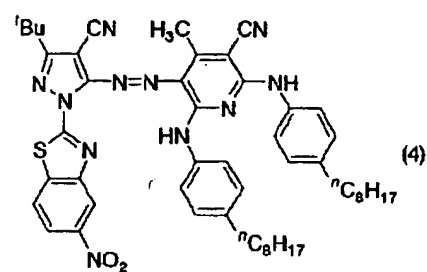
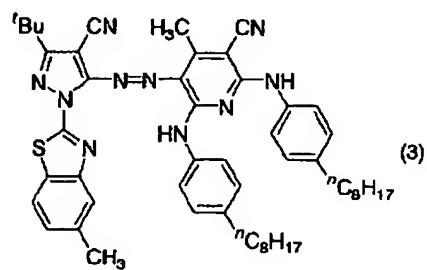
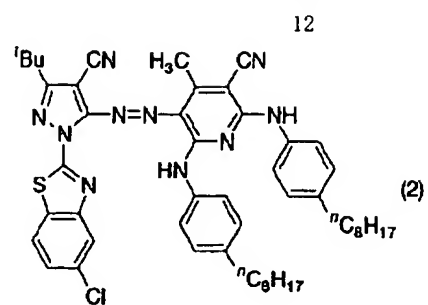
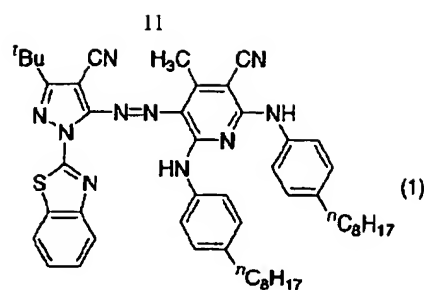
級化されていてもよい。好ましくは、AおよびBの少なくとも一方が置換あるいは無置換の5員環または6員環ヘテリル基の場合である。さらに好ましくは、AおよびBが置換あるいは無置換の5員環または6員環ヘテリル基の場合である。

【0052】本発明者らは、上記アゾ化合物の中でも、特にヘテリルアゾ型発色系の化合物を選択して、本発明の課題を達成できる化合物を設計できることを見出した。上記知見を元に、さらに詳細に検討をおこなった結果、上記酸化電位、極大吸収波長、半値幅の各々が上記に示した範囲にある化合物を用いることで、本発明の課題を達成できることを見出した。

【0053】本発明における化合物のうち、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴である、極大吸収波長が500nmから580nmの間にあり半値幅が150nm以下であるアゾ化合物の具体例を下記に示すが、本発明に用いられる化合物は下記の例に限定されるものではない。

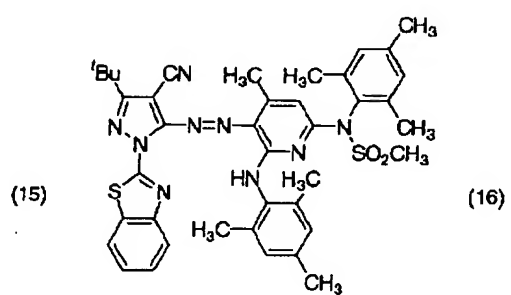
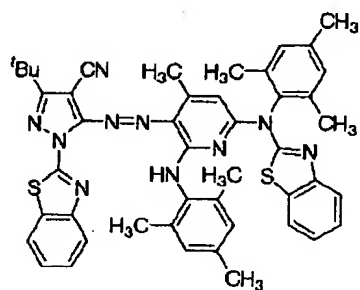
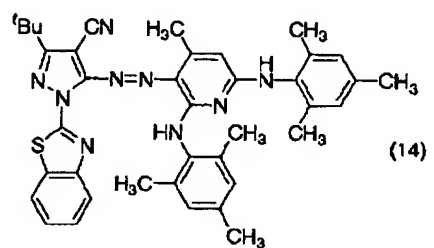
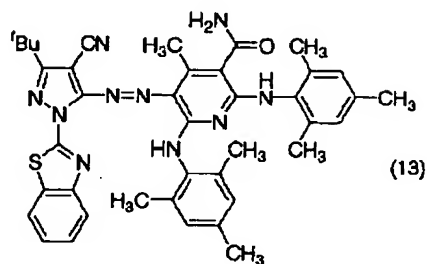
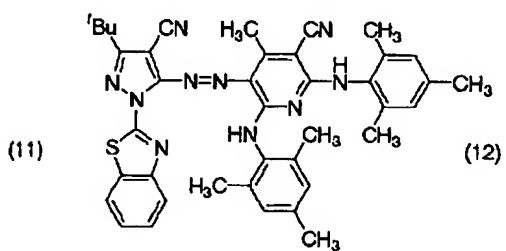
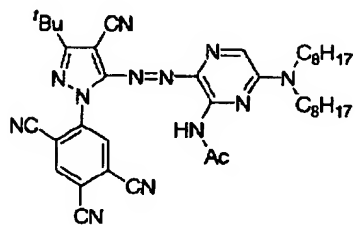
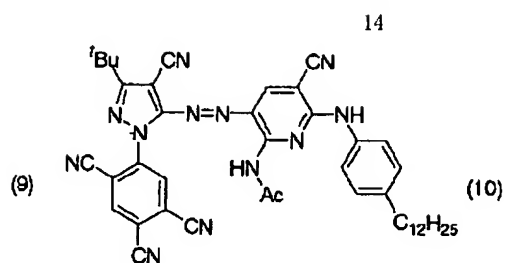
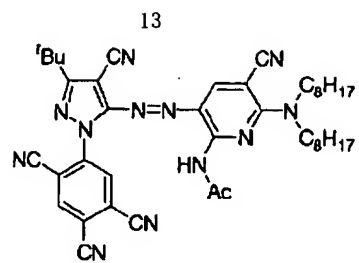
【0054】

【化4】



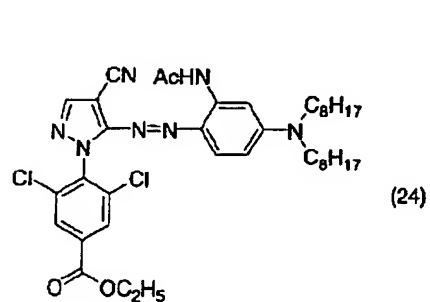
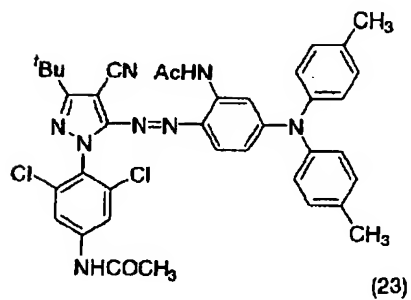
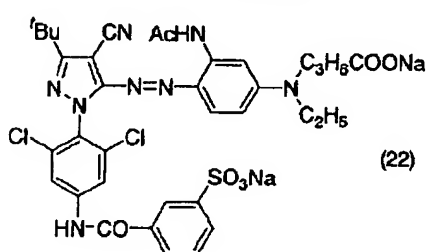
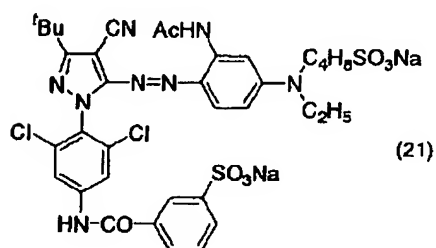
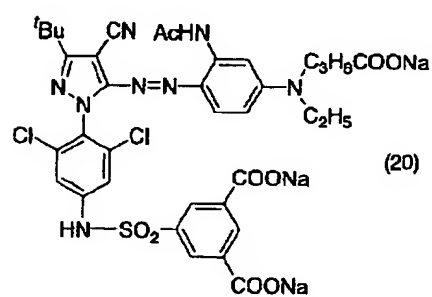
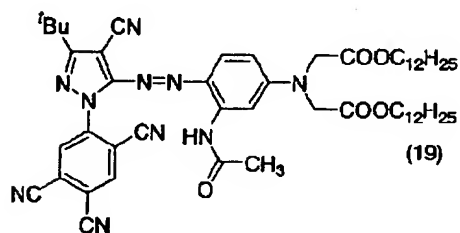
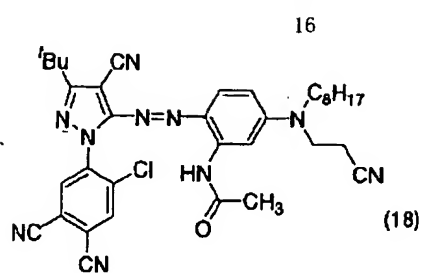
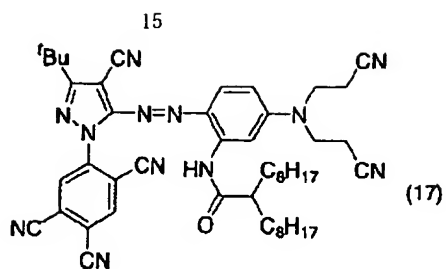
【0055】

【化5】



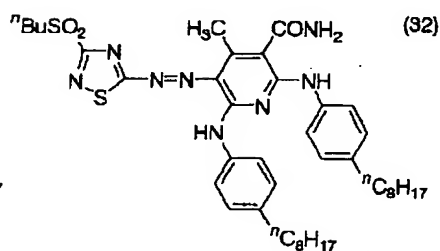
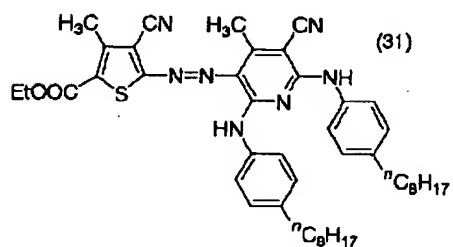
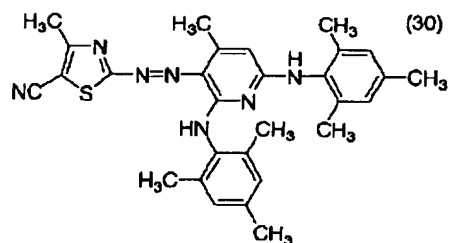
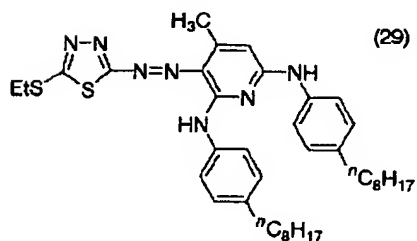
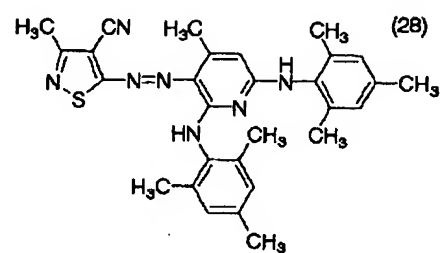
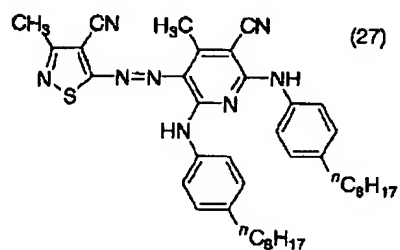
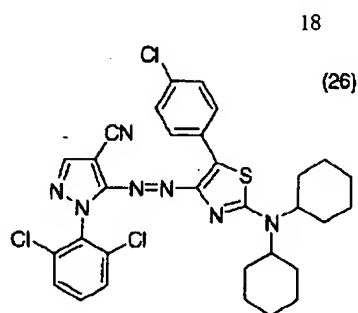
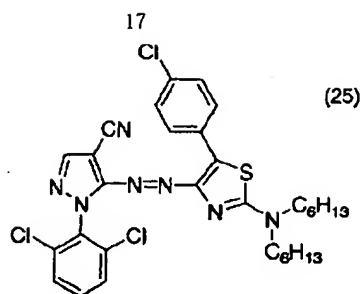
【0056】

【化6】



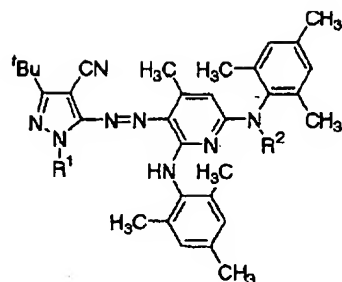
【0057】

【化7】



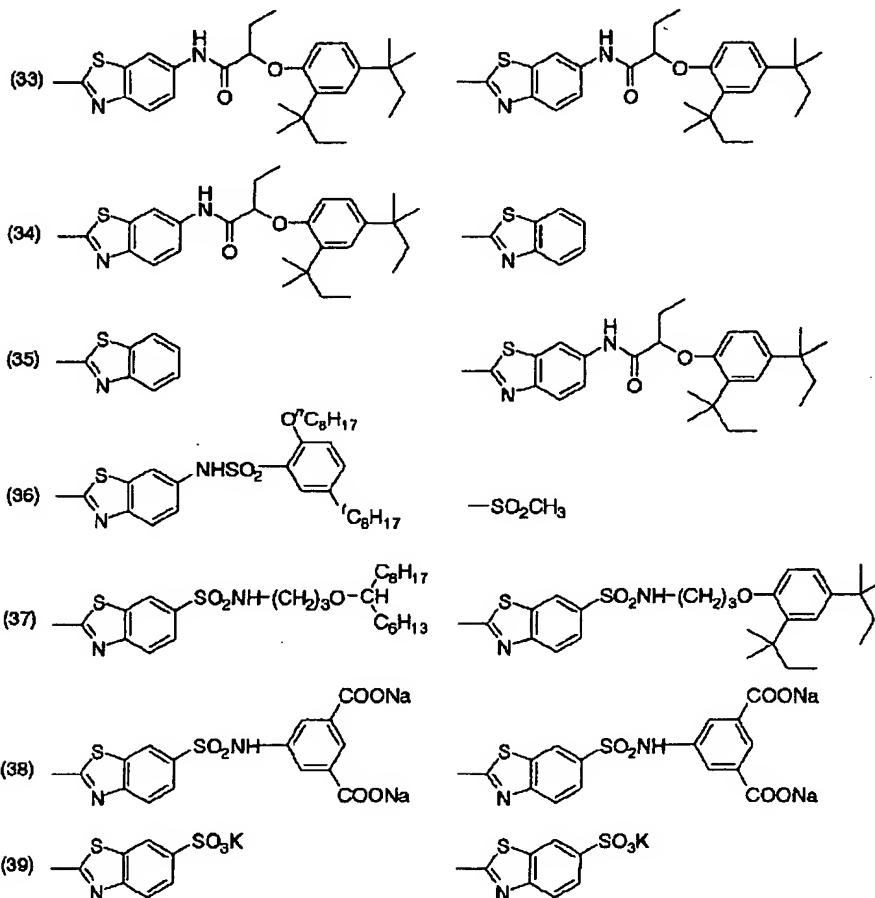
【0058】

【化8】



R¹

R²



【0059】上記具体例からも理解されるように、アゾ化合物の酸化電位を、その化合物構造から類推することは不可能である。上述した種々の要因を最適化することで所望の物性値を有する化合物を得ることができる。

【0060】本発明のオゾンガス堅牢性改良方法は、画像、特にカラー画像を形成するための画像記録材料に適用できる。具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を始めとして、感熱記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等があり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインク

40 ジェット方式記録材料におけるオゾンガス堅牢性改良方法となり得る。また、CCD、CMOSなどの固体撮像素子やLCD、PDP等のディスプレイで用いられるカラー画像を記録・再現するためのカラーフィルター、各種繊維の染色の為に染色液にも本発明の方法は適用できる。本発明の方法は、その用途に適した溶解性、分散性、熱移動性などの物性を、置換基で化合物を調整して適用される。また、本発明の方法は、用いられる系に応じて溶解状態、乳化分散状態、さらには固体分散状態でも適用できる。

50 【0061】[インクジェット記録用インク] インクジェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中に本発明の色素を溶解及び/又は分散させることによって作製

することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防霉剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0062】前記乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0063】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10~50質量%含有することが好ましい。

【0064】前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5~30質量%含有すれば通常充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0065】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記紫外線吸収剤としては特

開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0066】前記褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び例示化合物に含まれる化合物を使用することができる。

【0067】前記防霉剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.00質量%使用するのが好ましい。

【0068】前記pH調整剤としては前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。前記pH調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6~10となるように添加するのが好ましく、pH7~10となるように添加するのがより好ましい。

【0069】前記表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明のインクジェット用インクの表面張力は20~60mN/mが好ましい。さらに25~45mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット用インクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以

下に調整することがより好ましい。

【0070】前記界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N、N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0071】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0072】本発明の化合物を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特願平2000-78491号、同2000-80259号、同2000-62370号のように色素と油性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同2000-203856号、同2000-203857号のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の色素を水性媒体中に分散することが好ましい。本発明の色素を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、前記特許に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、前記アゾ化合物を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式(例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ローミル、アジテーターミル等)、超音波方式、高圧乳化分散方式(高圧ホモジナイザー; 具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等)を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539号の各公報に詳細

が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0073】前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン)及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0074】本発明のインクジェット記録用インク100質量部中に、本発明の化合物を0.2質量部以上10質量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、本発明の化合物とともに、他の色素を併用してもよい。2種類以上の色素を併用する場合は、色素の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0075】本発明のインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、

マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカップリング成分（以降カプラー成分と呼ぶ）としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0076】適用できるマゼンタ染料としては、本発明の化合物とともに、さらに任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてピラズロン類、ピラゾロトリアゾール類などを有するアゾメチン染料；例えばアリールリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキシノール染料などのようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料などのようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。

【0077】適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料などのようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。

【0078】前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってよいし、ビリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体

を挙げることができる。

【0079】[インクジェット記録方法] 本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0080】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特願2000-363090、同2000-315231、同2000-354380、同2000-343944、同2000-268952、同2000-299465、同2000-297365に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0081】以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10~250 μ m、坪量は10~250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化

ネオジウム)を添加することが好ましい。

【0082】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0083】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0084】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記

載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0085】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0086】前記耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0087】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物(例えば、フッ素油)及び固体状フッ素化合物樹脂(例えば、四フッ化エチレン樹脂)が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号(第8~17欄)、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0088】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0089】バックコート層に含有される水性バインダ

ーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0090】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。またガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

*

ーインク液Aの組成ー

・色素（例示化合物38）	4質量部
・ジエチレングリコール	9質量部
・テトラエチレングリコールモノブチルエーテル	9質量部
・グリセリン	7質量部
・ジエタノールアミン	1質量部
・水	70質量部

【0093】前記色素（例示化合物38）を、下記表に示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B～Fを調製した。

【0094】（画像記録及び評価）インク液A～Fを用いて、インクジェットプリンター（PM-700C、セイコーエプソン（株）製）で、フォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード）に画像を記録した。得られた画像について、色相と光堅牢性を評価した。色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を下記表に示す。下記表1中、○は色相が最良；△は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。光堅牢性については、記録した直後の画像濃度Ciを測定した後、ウェザーメーター（アトラスC-165）を用いて、画像にキセノン光（8万5千ルクス）を7日間照射した後、再び画像濃度Cfを測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率（ $(C_i - C_f) / C_i \times 100\%$ ）を算出し評価した。画像濃度は反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定した。色素残存率は、反射濃度が1、1.5、及び2.0の3点で測定した。評価結果を下記表に示す。下

*【0091】本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0092】

【実施例】以下に本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらにより限定されるものでない。

実施例1

（水性インクの調製）下記の成分を30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した後、平均孔径0.8μm、直径47mmのマイクロフィルターを用いて加圧濾過して、インク液Aを調製した。

下記表中、いずれの濃度においても色素残存率が80%以上の場合を○、2点が80%未満の場合を△、すべての濃度で80%未満の場合を×として示した。耐オゾンガス性については、記録した直後の画像を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に24時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合を○、1又は2点が70%未満を△、全ての濃度で70%未満の場合を×として三段階で評価した。

【0095】色素の酸化電位は、0.1mol・dm⁻³の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むN、N-ジメチルホルムアミド中（色素の濃度は1×10⁻³mol・dm⁻³）でグラファイト電極を使用し、POLAROGRAPHIC ANALYZER P-100を用いて直流ポーラログラフイーにより測定した。

【0096】また、色素の極大吸収波長および半値幅は、N、N-ジメチルホルムアミドを溶媒として、濃度約 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の溶液を調製し、光路1cmの石英セルを使用して、Shimadzu UV-VIS Recording Spectrophotometer

*meter UV-260を用いて200nmから900nmの範囲で吸収スペクトルを測定して求めた。

【0097】

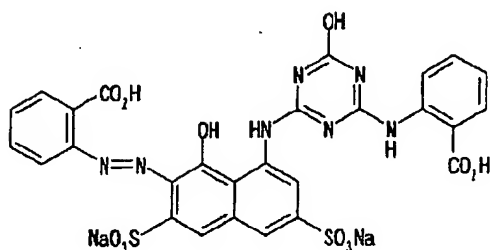
【表1】

インク液	化合物	色相	光堅牢性	耐オゾンガス性	酸化電位 (vs SCE)	λ_{max} (nm)	半値幅 (nm)	
A	例示化合物38	○	○	○	+1.36	557	73	本発明
B	例示化合物20	○	○	○	+1.15	538	86	本発明
C	例示化合物11	△	○	○	+1.12	541	97	本発明
D	例示化合物39	○	○	○	+1.37	560	76	本発明
E	比較化合物1	△	×	×	+0.65	549	86	比較例
F	比較化合物2	△	△	×	+0.70	528	96	比較例

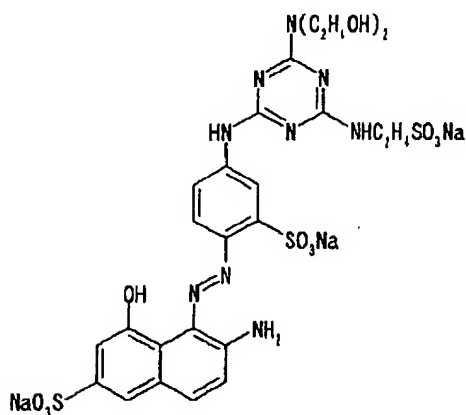
【0098】

【化9】

比較化合物1



比較化合物2



【0099】表1に示すように、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴である、極大吸収波長が500nmから580nmの間にあり半値幅が150nm以下である化合物を用いて作成したインク液A~Dは、インク液EおよびFよりも色相、光堅牢性、および耐オゾンガス性に優れたマゼンタ画像を与えることが分かる。

【0100】更に、インク液A~Dを用いて、インクジェットプリンター (PM-700C、セイコーエプソン (株) 製) により、スーパーファイン専用光沢紙 (MJ A4S3P、セイコーエプソン (株) 製) に画像を記録した。得られた画像の色相と光堅牢性を評価したとこ

ろ、いずれも表1と同様の結果が得られた。

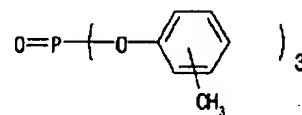
【0101】実施例2

(試料201の作製) アゾ化合物 (例示化合物33; 油性染料) 5.63g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.04gを、下記高沸点有機溶媒 (s-2) 4.22g、下記高沸点有機溶媒 (s-11) 5.63g及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで撹拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロfluidizer (MICROFLUIDEX INC) にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジェチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL465 (Air Products & Chemicals社) 7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

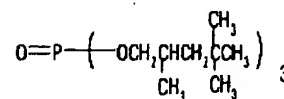
【0102】

【化10】

S-2



S-11



【0103】(試料202~208の作製) 試料201のアゾ化合物 (例示化合物33; 油性染料) を下記表2のアゾ化合物 (油性染料) に変更した以外は、試料201と同様に試料202~206を作製した。

【0104】(画像記録及び評価) 試料201~208で例示化合物、比較化合物について下記評価を行った。その結果を下記表2に示す。尚、表2において、「色

相」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター（EPSON（株）社製：PM-700C）でフォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製：インクジェットペーパー、フォトグレード）に画像を記録した後で評価したものである。

【0105】＜色相＞記録した画像の390～730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルを測定し、これをCIE L*a*b*色空間系に基づいて、a*、b*を算出した。マゼンタとして好ましい色相を下記のように定義した。

【0106】好ましいa*：76以上、

好ましいb*：-30以上0以下

A：a*、b*ともに好ましい領域

B：a*、b*の一方のみ好ましい領域

C：a*、b*のいずれも好ましい領域外

【0107】＜紙依存性＞前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色相を比較し、両画像間の差が小さい場合をA（良好）、両画像間の差が大きい場合をB（不良）として、二段階で評価した。

【0108】＜耐水性＞前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いもの*

*をA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0109】＜耐光性＞前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC.165）を用いて、キセノン光（85000lx）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0110】＜耐オゾン性＞前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に24時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0111】

【表2】

試料	化合物	色相	紙依存性	耐水性	耐光性	耐オゾンガス性	酸化電位 (vs SCE)	λ_{\max} (nm)	半値幅 (nm)
201	例示化合物33	A	A	A	A	A	+1.47	565	81
202	例示化合物34	A	A	A	A	A	+1.38	558	77
203	例示化合物35	A	A	A	A	A	+1.42	562	81
204	例示化合物1	A	A	A	A	A	+1.37	544	88
205	例示化合物15	A	A	A	A	A	+1.36	556	75
206	例示化合物23	B	A	B	B	A	+1.15	547	99
207	比較化合物1	B	B	B	B	C	+0.65	549	86
208	比較化合物2	B	B	B	B	C	+0.70	528	96

【0112】表2から明らかなように、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴である、極大吸収波長が500nmから580nmの間にあり半値幅が150nm以下である化合物を用いて作成した試料201～206では、試料207～208よりも色相、紙依存性、耐水性、耐光性、および耐オゾンガス性に優れたマゼンタ画像を与えることが分かる。

【0113】実施例3

実施例2で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850（CANON社製）のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に

画像をプリントし、実施例2と同様な評価を行ったところ、実施例2と同様な結果が得られた。

【0114】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴である、極大吸収波長が500nmから580nmの間にあり半値幅が150nm以下である化合物を含有するインク組成物、インクジェットインクなどの各種着色組成物を使用することにより、色相に優れ、耐候性、とりわけオゾンガス堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える方法が実現できる。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 成明

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H086 BA15 BA33 BA55 BA56 BA60

4J039 BA29 BC05 BC12 BC19 BC20

BC31 BC33 BC36 BC40 BC44

BC50 BC51 BC52 BC53 BC54

BC55 BC65 BC68 BC69 BC78

EA34 GA24